






**PHOTOCATALYTIC MATERIAL AND PHOTOCATALYTIC ARTICLE**






**Patent number:** WO0110553  
**Publication date:** 2001-02-15  
**Inventor:** MORIKAWA TAKESHI (JP); ASAHI RYOJI (JP); OHWAKI TAKESHI (JP); TAGA YASUNORI (JP)  
**Applicant:** TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP); MORIKAWA TAKESHI (JP); ASAHI RYOJI (JP); OHWAKI TAKESHI (JP); TAGA YASUNORI (JP)  
**Classification:**  
- **International:** *B01J21/06; B01J27/24; B01J35/00; B01J37/02; B01J37/34; B01J21/00; B01J27/24; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J35/02*  
- **European:** B01J21/06; B01J27/24; B01J35/00D; B01J35/00D6; B01J37/02G; B01J37/34; B01J37/34B; B01J37/34B6D; B01J37/34D; C01G23/04  
**Application number:** WO2000JP05248 20000804  
**Priority number(s):** JP19990223003 19990805; JP20000019315 20000127

**Also published as:**

 EP1205245 (A1)  
 EP1205244 (A1)  
 WO0110552 (A1)  
 US6835688 (B2)  
 US6794065 (B1)

more &gt;&gt;

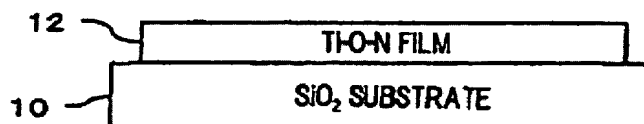
**Cited documents:**

 JP8134630  
 JP11333304  
 JP9075748  
 EP0997191  
 EP0818239

Report a data error here

**Abstract of WO0110553**

A photocatalytic material having titanium oxide crystals and anions X incorporated therein, which is prepared by at least one of a method comprising substituting anions X for some of the oxygen sites of titanium oxide crystals, a method comprising doping anions X between lattices of a titanium crystal and a method comprising doping grain boundaries of titanium oxide, or a combination of these method. The photocatalytic material has acquired a new energy level formed in a band gap of titanium oxide, which results in its exhibition of a photocatalytic activity by absorbing visible lights. The photocatalytic material can thus exhibit a satisfactory photocatalytic activity under sunlight and also in a room with a fluorescent lamp.

**Fig. 1**

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

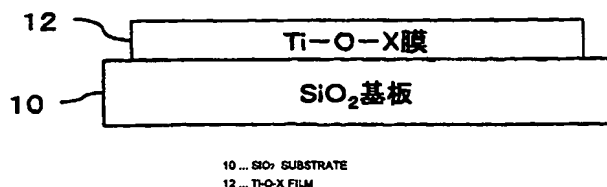
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/10553 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02 (MORIKAWA, Takeshi) [JP/JP]. 旭 良司 (ASAHI, Ryoji) [JP/JP]. 大脇健史 (OHWAKI, Takeshi) [JP/JP]. 多賀康訓 (TAGA, Yasunori) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05248
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 4 日 (04.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉田研二, 外(YOSHIDA, Kenji et al.); 〒180-0004 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): JP, US.  
特願平11/223003 1999 年 8 月 5 日 (05.08.1999) JP  
特願2000/19315 2000 年 1 月 27 日 (27.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森川健志 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCATALYTIC MATERIAL AND PHOTOCATALYTIC ARTICLE

(54) 発明の名称: 光触媒物質および光触媒体



(57) Abstract: A photocatalytic material having titanium oxide crystals and anions X incorporated therein, which is prepared by at least one of a method comprising substituting anions X for some of the oxygen sites of titanium oxide crystals, a method comprising doping anions X between lattices of a titanium crystal and a method comprising doping grain boundaries of titanium oxide, or a combination of these method. The photocatalytic material has acquired a new energy level formed in a band gap of titanium oxide, which results in its exhibition of a

photocatalytic activity by absorbing visible lights. The photocatalytic material can thus exhibit a satisfactory photocatalytic activity under sunlight and also in a room with a fluorescent lamp.

[続葉有]



---

(57) 要約:

酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をアニオンXで置換、酸化チタン結晶の格子間にアニオンXをドーピング、または酸化チタンの結晶粒界にアニオンXをドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶にアニオンXを含有させる。これによって、酸化チタンのバンドギャップ中に新たな準位が形成される。そのため、可視光を吸収して、光触媒機能を発揮する光触媒を得ることができ、太陽光の下や蛍光灯の光を受ける室内においても十分な光触媒機能を発揮することができる。

## 明 細 書

## 光触媒物質および光触媒体

## 技術分野

本発明は、 $\text{TiO}_2$ 結晶系の光触媒物質および光触媒体に関する。

## 背景技術

従来より、光触媒作用を発現する材料として、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、 $\text{CdS}$ （硫化カドミニウム）、 $\text{WO}_3$ （三酸化タングステン）、 $\text{ZnO}$ （酸化亜鉛）等、数多くのものが知られている。これらの光触媒材料は半導体であり、光を吸収して電子と正孔を生成し、種々の化学反応や殺菌作用を呈する。ここで、現在まで、光触媒として実用化されているものは、 $\text{TiO}_2$ のみである。これは、 $\text{TiO}_2$ は、毒性がなく、また水や酸に対する安定性の観点から優れているからである。

ところが、この $\text{TiO}_2$ 光触媒の動作光は、 $\text{TiO}_2$ のバンドギャップ（ $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ）の値から、波長 $\lambda < 380 \text{ nm}$ の紫外線に限られている。しかし、屋内での使用や触媒活性の向上といった観点から、波長 $380 \text{ nm}$ 以上の可視光照射によっても触媒活性を発現する材料の開発が強く望まれている。

例えば、特開平9-262482号公報では、触媒活性の高いアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ に $\text{Cr}$ （クロム）、 $\text{V}$ （バナジウム）等の金属元素をイオン注入して材料改質を行うことにより、 $\text{TiO}_2$ の光吸収端を長波長側にシフトさせ、可視光での $\text{TiO}_2$ 触媒の動作を可能にしている。なお、 $\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 等のドーピングについては、1970年代前半から数多くの報告があるが、これらの報告では可視光での動作が可能になったとはしていない。特開平9-262482号公報は、 $\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 等のドーピングの手法を特別なものとすることで、可視光における動作を可能としたものである。

このように、上記従来例では、 $\text{TiO}_2$ に金属元素をイオン注入するという手法で、 $\text{TiO}_2$ 光触媒の可視光における動作を可能としている。しかし、金属イオン注入は、高価であるという問題点がある。そこで、その他の方法、すなわち溶液

中合成したり、またはスパッタリングのような手法で $TiO_2$ 光触媒を合成したいという要求がある。ところが、このような方法で作製した場合には、可視光での動作が可能とならない。これは、結晶化過程においてドーパントであるCrが凝集してしまったり、あるいは $Cr_2O_3$ 等の酸化物を形成してしまうものと考えられている。このように、従来例においては、金属元素を用い $TiO_2$ を可視光における動作を可能とするためには、金属元素のイオン注入という手段を採用しなければならないという問題があった。

## 発明の開示

本発明は、新規な材料を用いることにより、コストのかかるイオン注入等の手法を用いずに可視光動作を実現できる光触媒を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記の状況に鑑み、紫外光から可視光の波長領域の光で反応する光触媒について、第1原理計算を用いた状態密度および光学物性の理論検討、並びに実験的検討を行い、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明に係る光触媒物質は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をアニオンXで置換、酸化チタン結晶の格子間にアニオンXをドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界にアニオンXをドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせによりなるチタン化合物 $Ti-O-X$ であることを特徴とする。

これによって、可視光を吸収して、光触媒機能を発揮する光触媒を得ることができる。このため、太陽光の下、さらには蛍光灯の光を受ける室内においても十分な光触媒機能を発揮することができる。

なお、本発明の $Ti-O-X$ において、アニオンXがB, C, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, Iのうちの少なくとも1つを含む元素もしくは分子であることが好適である。これらアニオンXを含有させることで、酸化チタンのバンドギャップ内に新たなエネルギーバンドが形成され、可視光吸収が可能になる。

また、本発明の $Ti-O-X$ において、チタンTiとアニオンX間に化学的結合が存在することが好適である。これにより、TiとXの間の電荷移動およびエ

エネルギーバンドの形成が行われ、効率のよい可視光吸収を行うことができる。

また、本発明の  $Ti-O-X$  の外部表面側に  $TiO_2$  結晶を有することが好適である。この構成により、内部の光触媒物質により可視光を吸収し電子および正孔を発生し、これによって表面の  $TiO_2$  結晶において光触媒作用を発現できる。そこで、従来の  $TiO_2$  光触媒と同様の機能を維持しつつ、可視光を動作光として利用できる。例えば、水の接触角を減少させ、親水性を付与するために、この構成が非常に有利である。

また、本発明の  $Ti-O-X$  が、その表面で主に  $C$  軸結晶面方位を有することが好適である。この構成によって、光触媒物質の光学吸収特性の異方性により、表面の光吸収をより効率よく行うことができる。

また、これを実現するための  $Ti-O-X$  の結晶相としては、単結晶、多結晶、あるいはアモルファス+多結晶のいずれでもよい。ただし、単結晶、多結晶の方がアモルファスより光触媒機能が大きい傾向にある。

なお、本発明の  $Ti-O-X$  光触媒では、その基本結晶としてアナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれの結晶形でもよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、 $Ti-O-X$  の状態密度を示す図である。

図2は、FLAPW法を用いて得られたO原子の2p状態の準位から測った各種原子のpの状態の準位を示す図である。

図3は、実施形態1の構成を示す図である。

図4(a)、図4(b)は、酸化チタン結晶相を示す図である。

図5(a)、図5(b)は、誘電率関数の虚数部のエネルギー依存性を示す図である。

図6(a)、図6(b)は、傾斜組成の実施形態3を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 「実施形態1」

本発明者らは、第一原理計算を用いた電子状態、状態密度および光学特性につ

いての理論的な検討結果から、本発明のアニオンX含有酸化チタン半導体は、酸化チタンのバンドギャップ内に、可視光吸収に寄与する新たな準位（エネルギーバンド）を形成することを見出した。

具体的には、第一原理計算法の一つであるF L A P W（full-potential linearized-augmented-plane-wave）法によって、アナターゼ酸化チタンの酸素の一部をアニオンXで置換した $TiO_{1.75}X_{0.25}$ 単位格子を用いて、電子状態並びに光学特性を評価した。

図1は計算した半導体 $Ti-O-X$ の状態密度（density of state;DOS）である。この例では、アニオンXとして、F, N, C, B, S, Pを採用し、これらについての計算結果を示してある。

このように、置換種によって、不純物順位の形成される位置が異なり、またこれら置換種のイオン性と相関があることがわかる。ここで、この図1の各状態密度におけるエネルギー0 eVよりマイナス側に立ち上がるのが価電子帯であり、2.5 eV近辺からプラス側に立ち上がるのが酸化チタンの伝導帯であり、その間がバンドギャップに相当する。水の還元準位が酸化チタンの伝導帯に近いことから、酸化チタンの伝導帯よりも、価電子帯の状態により、価電子帯の立ち上がり方を酸化チタンの伝導帯に近づけ狭バンドギャップ化を図ることが望ましい。

これより、不純物準位と酸化チタンのバンドとのスムーズな混成度の観点から、アニオンXとして、窒素NおよびイオウSが好ましいことがわかる。しかし、その他、ホウ素B、炭素CおよびリンPについても、可視光領域に吸収が起こるため可視光動作が可能であることがわかる。

なお、これらの状態密度の結果は、 $TiO_{1.88}X_{0.12}$ 等のように、より低濃度のアニオンXを含む単位格子においてもほぼ同様な結果を与えることが確認された。

これらアニオンXの置換による酸化チタンの電子状態の変化は、チタン原子に対する、OとアニオンX間の原子準位の差に主に起因している。図2に、同じくF L A P W法を用いて得られたO原子の2p状態の準位から測った各種原子のpの状態の準位を示す。図1の状態密度において、酸化チタンの価電子帯が主にO 2p状態で形成されていることを考慮して、図2の結果と比較すると、酸化チタ

ンのバンドに対する不純物準位がp状態の原子準位と定性的によく一致していることがわかる。すなわち、どちらも、 $B \rightarrow C \rightarrow N \rightarrow (\text{価電子帯}) \rightarrow F$ の順に下がっており、CとPおよびNとSの準位がそれぞれほぼ同じ位置に生じている。

そして、Cl、As、Se、Br、Sb、Te、Iについても、比較的近い位置に準位が存在する。従って、図2の結果より、アニオンXとして、Cl、As、Se、Br、Sb、Te、Iについても同様に可視光領域の吸収が生じるため、可視光動作が可能となることがわかる。

上述のように、チタン原子に対するアニオンXの原子準位の位置が不純物準位に反映するためには、TiとXとの間に電荷移動が行われるためのTi-X結合が存在することが重要である。その際のアニオンXの形態は、酸素と置換した場合のみならず、そのほかにも、格子を歪ませる形でアニオンXが結晶格子中に存在する場合や、結晶粒界にアニオンXが存在する場合、あるいはこれらの組み合わせの場合でもよい。また、アニオンXが、B、C、P、S、Cl、As、Se、Br、Sb、Te、I等の単独元素である以外にも、それらの元素の組み合わせもしくは酸素や水素を含んだ分子状であっても、本発明のアニオンの含有による効果が得られる。

また、上記の計算では、アナターゼ型チタンの結晶格子をベースにアニオン含有の効果を検討したが、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、アモルファス酸化チタンへのアニオン含有においても同様の効果が得られる。

ここで、図3は、実施形態1の構成を示す図であり、 $\text{SiO}_2$ 基板10上に、光触媒物質であるTi-O-X膜12が形成されている。このTi-O-X膜12は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をアニオンXで置換、酸化チタン結晶の格子間にアニオンXをドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界にアニオンXをドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせによりなる。

図4(a)に、ルチル型酸化チタン結晶、図4(b)にアナターゼ型酸化チタンの結晶単位格子を示す。図において、小さな○がTi、大きな○がOを示している。このOの一部がNに置換されたり、結晶内の空間あるいは酸化チタン結晶粒界にアニオンXが入り込み、Ti-O-Xが構成される。



次に、このような光触媒物質の製造法の一例について説明する。この例において、 $Ti-O-X$ 膜12は、RFマグネトロンスパッタリングによって行う。

$SiO_2$ 基板10および酸化チタンターゲット（または $Ti-X$ 、例えば $Ti-S$ ターゲット）をRFマグネトロンスパッタリング装置の真空チャンバ内にセットする。そして、真空チャンバ内にアニオン $X$ を含有するガス（例えば、 $SO_2 + O_2$ ）ガスおよび不活性ガス（例えば $Ar$ ガス）を所定量導入し、スパッタリングする。これによって $SiO_2$ 基板10上に $Ti-O-X$ 膜12を堆積する。なお、基板10は、セラミックなど各種のものが利用可能である。

さらに、スパッタリングによる $Ti-O-X$ 膜12の成膜後に熱処理（アニール）を行い、結晶化する。単に成膜しただけでは、アモルファス中に多結晶が混在するような構造であるが、熱処理を行うことで多結晶化、単結晶化を図ること、さらにはチタンとアニオン $X$ が化学的な結合を有するようにすることができる。なお、 $SiO_2$ 基板10を加熱しながら、 $Ti-O-X$ 膜12を形成することで、成膜後の熱処理を省略することもできる。

また、上述の説明では、光触媒物質としての $Ti-O-X$ を薄膜形状としたが、薄膜のみではなく、微粒子 $Ti-O-X$ をベースにそれを塗布用のバインダ材料、たとえばシリカ、アルミナ、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン）やこれらに窒素を含有させたものや、これらの複合化合物に混合させたものや、内部母材がシリカ、アルミナ、フッ素樹脂あるいはこれらに窒素を含有させたもの、あるいはこれらの複合化合物を用い、その外部表面側の全面あるいは一部に $Ti-O-X$ を形成した場合にも適用される。

なお、 $Ti-O-X$ は、上述の製造法をベースとし、各種微粒子作製法、ゾル・ゲル法、化学反応法などにより作製することが可能である。

#### 「実施形態2」

図5（a）、図5（b）に、計算により得られた誘電率関数の虚数部（ $\epsilon_2^x$ ,  $\epsilon_2^y$ ,  $\epsilon_2^z$ ）のエネルギー $E$ （eV）依存性を示す。ここで、図5（a）は、酸化チタン結晶における $xy$ 方向（ $C$ 軸に垂直方向）についてのものであり、図5（b）は $z$ 方向（ $C$ 軸方向）のものである。

この誘電率関数の虚数部は、光学吸収特性の波長依存性に対応する。 $Ti-O$

-N、Ti-O-Xのいずれにおいても、吸収端が酸化チタンのそれと比較して低エネルギー側、すなわち長波長側にシフトしている。この結果は、N、Sのいずれか、あるいは双方の置換を酸化チタンに施すことによって、可視光動作化が可能であることを示している。また、図5(a)と図5(b)の差違から、酸化チタン、およびTi-O-X(X=NまたはS)のいずれにおいても光学的な異方性が強いことがわかり、この結果より光触媒活性の結晶面に対する依存性が強いことが分かった。

このように、とくにxy方向の吸収端が可視光領域に顕著にシフトしている。このことから、本発明の光触媒体Ti-O-Xは、その表面が主にC軸結晶面方位であることが好適であることがわかる。なぜならば、表面に垂直入射する光は、その伝搬方向と垂直方向(表面に平行な方向)に電場成分を持つため、表面がC軸結晶面方位であれば、図5(a)のxy方向の光吸収特性により、効率よく可視光吸収をを行うことができるからである。

#### 「実施形態3」

図6(a)、(b)に、実施形態3の構成を示す。図6(a)において、SiO<sub>2</sub>基板10上にTi-O-X膜12を形成し、その上にTiO<sub>2</sub>膜14を形成している。なお、図においては、二層の積層構造としているが、熱処理などの過程で両者の境界は明確ではなくなり、表面に向けてSが徐々に減少していく構成となる。すなわち、表面に近いほどS原子量が少なく、かつ最表面ではTiO<sub>2</sub>が露出した傾斜組成のTiO<sub>2</sub>/Ti-O-X膜が形成される。なお、Ti-O-X膜と、TiO<sub>2</sub>膜の界面をシャープなものに維持してもよい。

このようなTiO<sub>2</sub>/Ti-O-X膜は、例えば次のようにして作成する。まず、ターゲットとして、Ti、TiO<sub>2</sub>あるいはTiS<sub>2</sub>(硫化チタン)を用い、SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+不活性ガス(例えばAr)中でスパッタリングして、Ti-O-X膜を形成する。その後、TiO<sub>2</sub>膜を成膜し、熱処理(例えば550℃、2時間)して作製する。なお、その他の製造方法で、傾斜組成のTiO<sub>2</sub>/Ti-O-X膜を形成してもよい。また、粒子状にすることもできる。

また、傾斜組成は、Ti-O-X膜およびTiO<sub>2</sub>膜の積層形成後の熱処理に限らず、雰囲気中のガス組成を膜の堆積状態に応じて変更してもよい。すなわち、雰

囲気の $N_2$ 分圧を徐々に減少することで、表面側を $TiO_2$ にすることができる。

$Ti-O-X$ は、可視光を吸収し、電子と正孔を発生する半導体であり、可視光を動作光として光触媒機能を発現する。そこで、傾斜組成 $TiO_2/Ti-O-X$ とした本実施形態の光触媒は、可視光を動作光として $TiO_2$ 膜と同様の光触媒機能を発現する。

すなわち、基板10に近い $Ti-O-X$ 領域( $Ti-O-X$ 膜12)で可視光を吸収し、電子と正孔が生成される。これらは膜表面の $TiO_2$ ( $TiO_2$ 膜14)に供給される。そこで、表面においては、 $TiO_2$ 膜14として光触媒作用を発現する。

これによって、従来例と同様の $TiO_2$ 膜において、可視光を動作光とした光触媒作用を得ることができる。 $Ti-O-X$ 膜と $TiO_2$ 膜の親水性(接触角 $\theta$ )を比較すると、 $TiO_2$ 膜の方が勝っているので、可視光を動作光として、 $TiO_2$ 膜による親水性の向上がはかれる。すなわち、本実施形態では、可視光のみの照射により親水性を発現し、かつその性能の保持時間を $TiO_2$ 膜より向上させることができることになる。

なお、傾斜組成の $TiO_2/Ti-O-X$ 光触媒は、図6(b)に示すように、内部に $Ti-O-X$ 部分22、外側に $TiO_2$ 部分24を有する粒子状とすることも好適である。このような粒子状の光触媒は、塗料用のバインダー中に混入させておき、塗料のようにして利用することが好適である。

また、本発明に係る光触媒物質は薄膜形状のみに限らず、微粒子、または微粒子をベースにそれを塗布用のバインダ材料に混合させたものなど、各種形態で利用することができる。これら各種形態の $Ti-O-X$ は、上述のスパッタリング法その他、各種薄膜作製法、各種微粒子作製法、ソル・ゲル法、化学反応法、アニオン種Xを含むプラズマ中処理、アニオンXのイオン注入、などの方法により作成することが可能である。

以上説明したように、本発明によれば、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をアニオンXで置換、酸化チタン結晶の格子間にアニオンXをドーピング、または

酸化チタンの結晶粒界にアニオンXをドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせにより、酸化チタン結晶にアニオンXを含有させ、その結果として酸化チタンのバンドギャップ中に新たな準位が形成される。そのため、可視光を吸収して、光触媒機能を発揮する光触媒を得ることができ、太陽光の下や蛍光灯の光を受ける室内においても十分な光触媒機能を発揮することができる。

#### 産業上の利用の可能性

各種の部材の表面に形成して、防曇や、有機物分解による防汚効果を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をアニオンXで置換、酸化チタン結晶の格子間にアニオンXをドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界にアニオンXをドーピングすること、の中のいずれか1つまたはこれらの組み合わせによりなるチタン化合物 $Ti-O-X$ であり、紫外光および可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質。

2. 請求項1に記載の光触媒物質において、

前記アニオンXがB, C, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, I  
のうちの少なくとも1つを含む元素もしくは分子である光触媒物質。

3. 請求項1または2に記載の光触媒物質において、チタンTiとアニオンX間に化学的結合が存在する光触媒物質。

4. 請求項1～3のいずれか1つに記載の光触媒物質の外部表面側に酸化チタン結晶を有する光触媒体。

5. 請求項1～3のいずれか1つに記載の光触媒物質を用いた光触媒体または請求項4に記載の光触媒体であって、前記光触媒物質が、その表面で主にC軸結晶面方位を有する光触媒体。

図 1

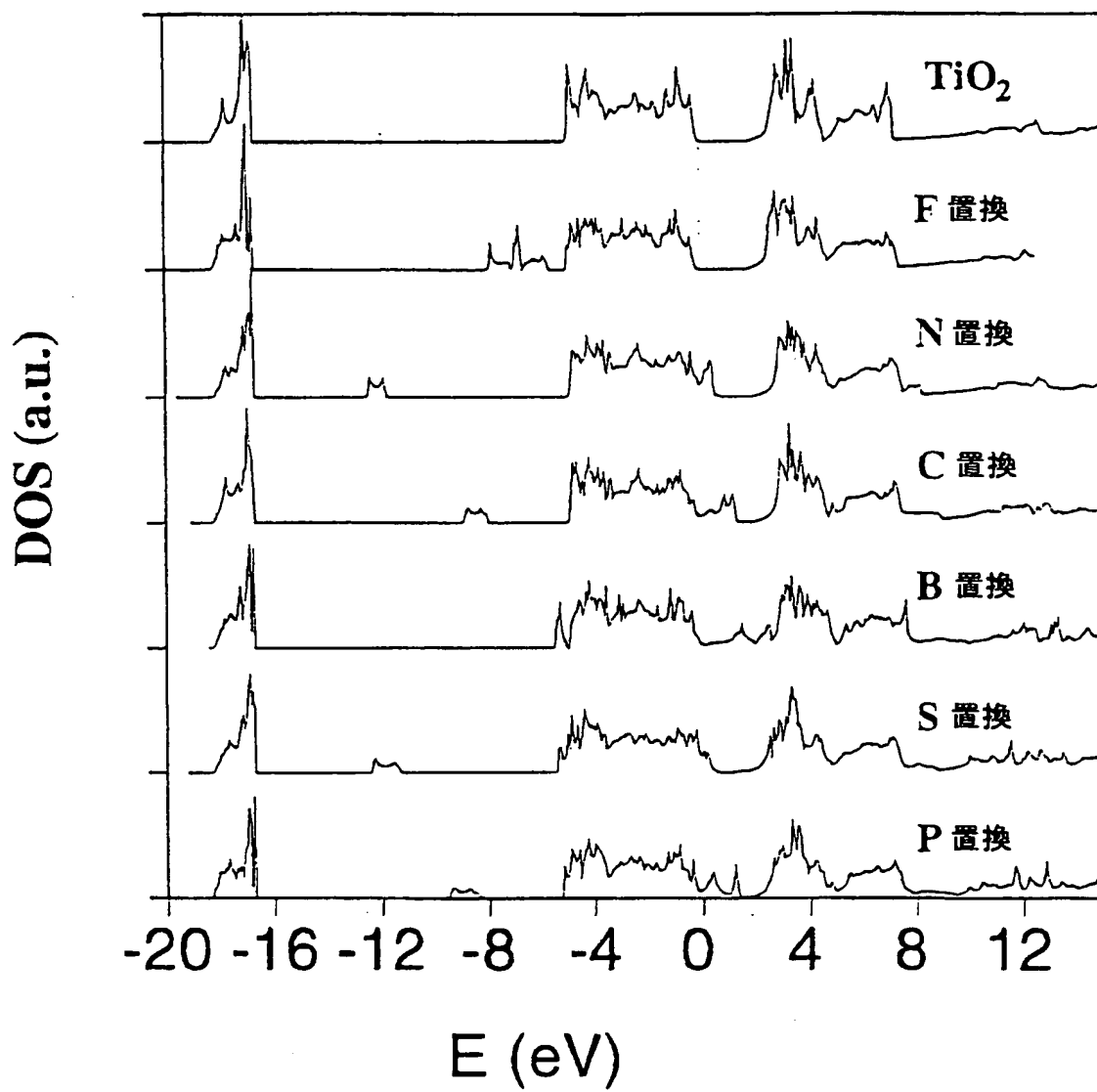


図2

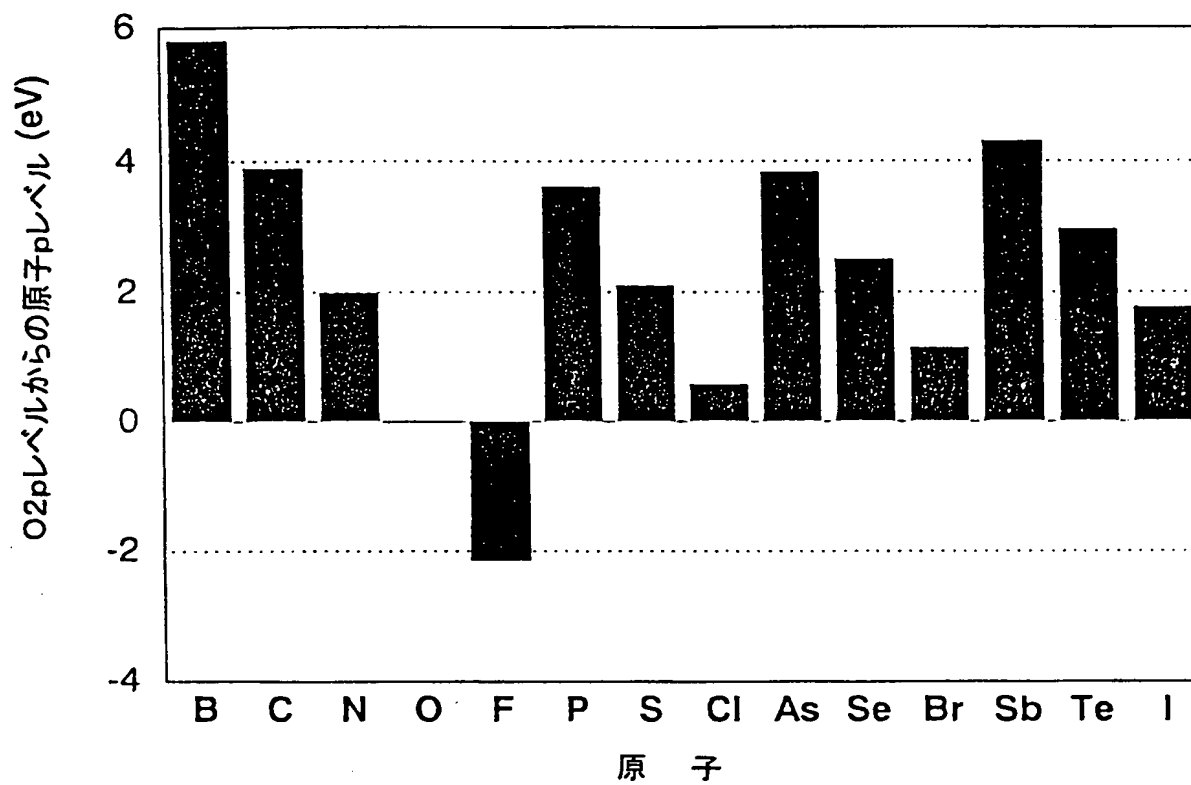


図3

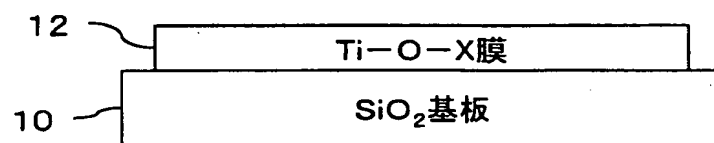




図4 (b)

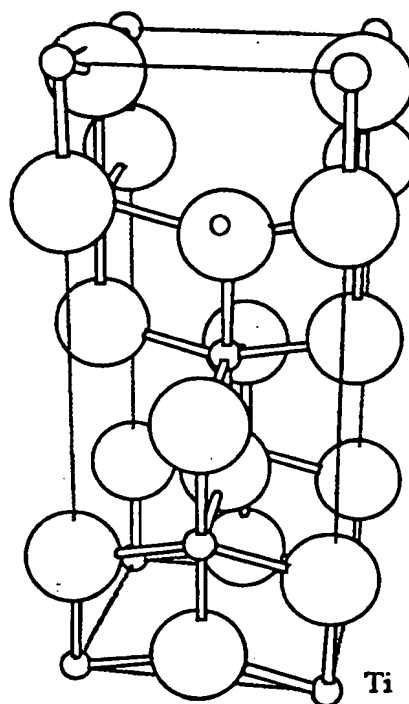


図4(a)

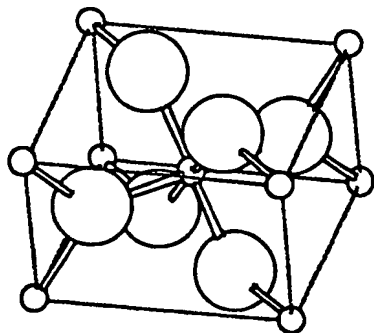


図5 ( a )

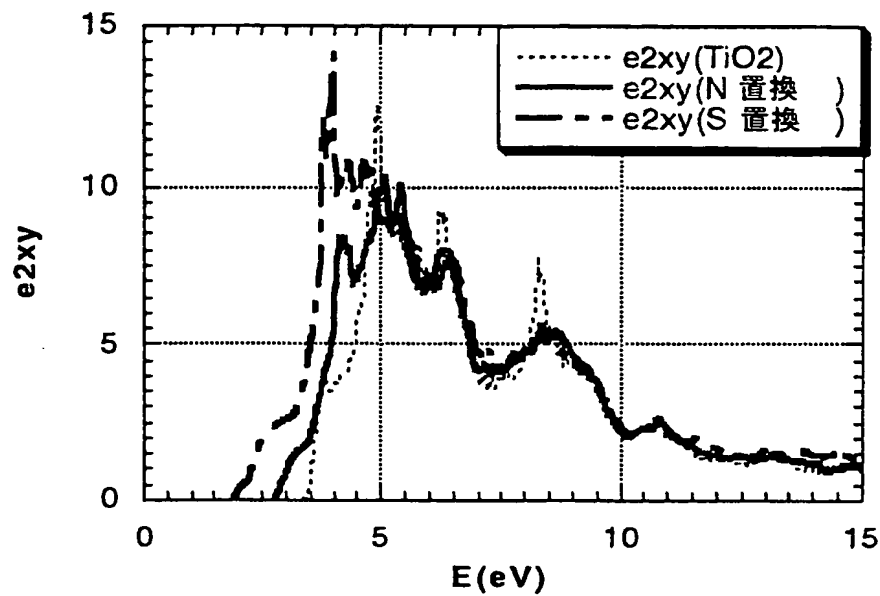


図5 ( b )

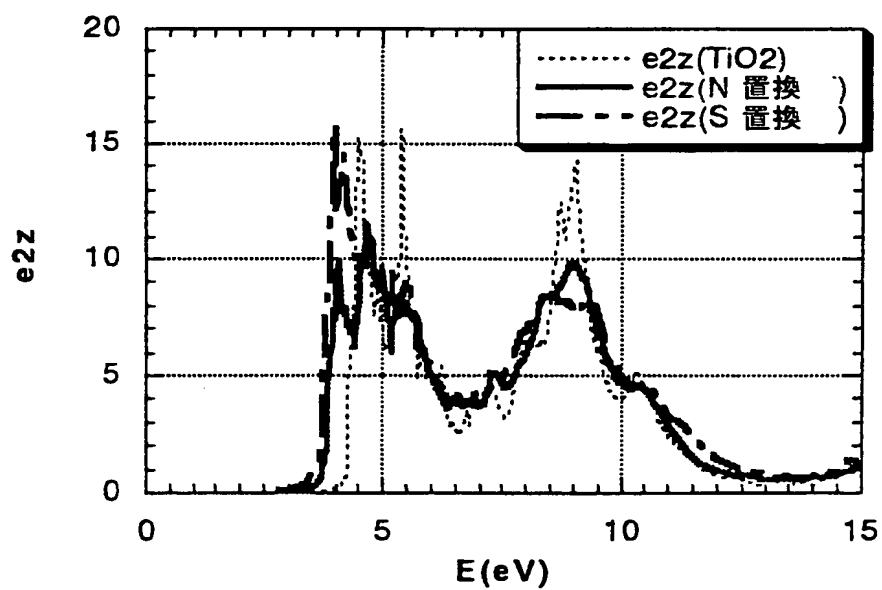


図6(a)

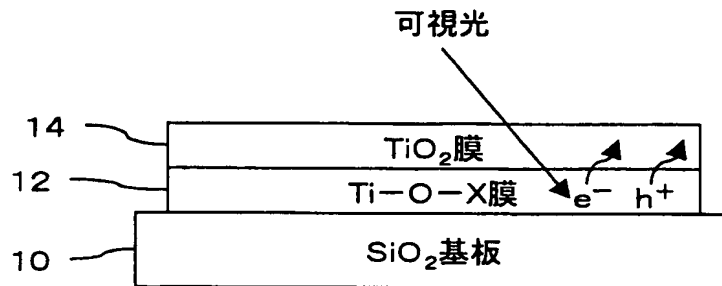
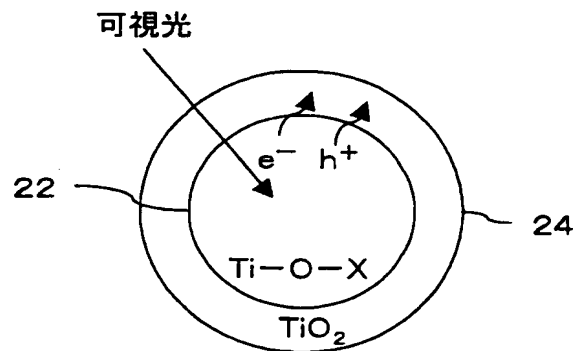


図6(b)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J35/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J31/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L  
 CAS Online

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-134630, A (工業技術院長) 28.5月.1996 (28.05.96) 特許請求の範囲, 【0010】, 【0013】, 【0021】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1-5
P, X	JP, 11-333304, A (有限会社環境デバイス研究所) 7.12月.1999 (07.12.99), 請求項1-3, 【0001】, 【0013】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-3, 5
X A	JP, 9-75748, A (財団法人神奈川科学技術アカデミー 外1名) 25.3月.1997 (25.03.97), 請求項1, 【0030】, 【0032】 - 【0034】, 4	1-3, 5 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.10.00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<b>【0051】 - 【0052】 (ファミリーなし)</b>	
X	EP, 997191, A (Ecodevice Laboratory Co., Ltd et al.) 3.5月.2000 (03.05.00) , Claim1, 10&WO, 9823374, A, 請求項1, 10	1-3, 5
D, A	EP, 818239, A (Petroleum Energy Center) 14.1月.1998 (14.01.98) &JP, 9-262482, A&WO, 097026991, A	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J31/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

CAS Online

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-134630, A (Agency of Industrial Science and Technology), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Par. Nos. [0010], [0013], [0021] to [0028] (Family: none)	1-5
P, X	JP, 11-333304, A (Kankyo Device Kenkyusho K.K.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001], [0013] to [0016] (Family: none)	1-3, 5
X A	JP, 9-75748, A (Kanagawa Academy of Science & Technology, et al.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claim 1; Par. Nos. [0030], [0032] to [0034], [0051] to [0052] (Family: none)	1-3, 5 4
X	EP, 997191, A (Ecodevice Laboratory Co., Ltd et al.), 03 May, 2000 (03.05.00), Claims 1, 10 & WO, 9823374, A, Claims 1, 10	1-3, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2000 (30.10.00)

Date of mailing of the international search report  
21 November, 2000 (21.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05248

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, A	EP, 818239, A (Petroleum Energy Center), 14 January, 1998 (14.01.98) & JP, 9-262482, A & WO, 097026991, A	1-5